

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030060053 A
(43)Date of publication of application: 12.07.2003

(21)Application number: 1020020068362
(22)Date of filing: 06.11.2002

(71)Applicant: POSTECH FOUNDATION
(72)Inventor: JUN, SANG YONG
KIM, GI MUN
OH, DONG HYEON
SELVAPALAM NARAYANAN

(51)Int. Cl. C07D 487 /22

(54) HYDROXYCUCURBITURIL AND DERIVATIVE THEREOF, AND METHOD OF PREPARING THE SAME AND USAGE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are hydroxycucurbituril and derivatives thereof which are capable of easily introducing functional groups depending upon the usage thereof, and being used for various purposes. They are used to identify physiologically active materials, such as acetylcholine, in vivo, or to make clinical analysis or detect environmental pollutants as an ion selection material. CONSTITUTION: Hydroxycucurbituril and derivatives thereof are expressed by the formula 1, wherein A1 and A2 are as defined in the specification; X is O, S or NH; and n is an integer of 4-20.

copyright KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20021106)
Notification date of refusal decision (00000000)
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20050521)
Patent registration number (1004992750000)
Date of registration (20050624)
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)
Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()

BEST AVAILABLE COPY

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. C07D 487/22	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2003-0060053 2003년07월12일
(21) 출원번호	10-2002-0068362	
(22) 출원일자	2002년11월06일	
(30) 우선권주장	1020020000318 2002년01월03일 대한민국(KR)	
(71) 출원인	학교법인 포항공과대학교 대한민국 790-330 경북 포항시 남구 효자동 산31번지	
(72) 발명자	김기문 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교화학과 전상용 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교지능초분자연구단 셀바팔람나라야난 인도 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교지능초분자연구단 오동현 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교지능초분자연구단	
(74) 대리인	이영필 이해영	
(77) 심사청구	있음	
(54) 출원명	하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체, 그 제조방법 및 이들의 용도	

요약

본 발명은 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체, 이들의 제조방법 및 그 용도를 제공한다. 상기 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 용도에 따라 작용기를 쉽게 도입할 수 있기 때문에 그 응용 범위가 매우 넓다. 또한, 본 발명에 따른 하이드록시쿠커비투릴의 합성은 매우 용이하여 공업적으로 대량생산이 가능하다. 이러한 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 아세틸콜린과 같은 생체내의 생리활성 물질의 인지에 유용하게 쓰일 수 있고, 유기용매에 대한 용해도 조절이 가능하므로 화학반응장소로 이용 가능하고 또한, 이온 선택성 전극 박막의 제조가 용이하여 임상 분석이나 환경 오염 물질의 검출에 직접적으로 응용 가능한 이온 센서로 개발할 수 있다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 합성에 1에 따라 합성된 하이드록시쿠커비[6]투릴 (CB[6]^{OH})의 X-선 결정 구조를 나타낸 도면이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체, 이들의 제조방법 및 그 용도에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 용도에 따라 치환체를 쉽게 도입할 수 있는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체와 이들의 제조방법 및 상술한 화합물들의 용도에 관한 것이다.

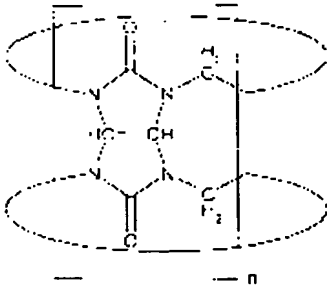
쿠커비투릴은 1905년 베렌드(R. Behrend), 마이어(E. Meyer), 러셰(F. Rusche)에 의하여 최초로 보고된 물질로서, 이들의 논문(Liebigs Ann. Chem. 1905, 339, 1)에 따르면 글리코루릴(glycoluril)과 과량의 포름알데히드를 염산(HCl) 존재하에서 축합시켜 무정형의 침전을 얻은 다음, 이를 뜨거운, 진한 황산으로 녹이고 물로 희석하면 결정 상태로 얻을 수 있었다. 그러나, 이 문헌에서는 이 화합물이 C₁₀ H₁₁ N₇ O₄ · 2H₂O의 화학식을 갖는 물질이라고 잘못 추정하였으며 구조는 밝히지 못했다.

1981년 목(W. Mock)과 공동 연구자들은 이 물질이 여섯개의 단량체가 모여 고리를 이룬 거대고리 화합물로 C₃₆ H₃₆ N₂₄ O₁₂의 화학식을 갖는다는 사실을 밝혔으며 X-선 회절법에 의해 그 구조를 확인하였다(J. Am. Chem. Soc. 1981, 103

, 7367). 그들은 이 화합물을 쿠커비투[6]릴이라고 명명하였다. 그 후 쿠커비투[6]릴의 개선된 합성 방법이 공지되었다(DE 196 03 377 A1).

이후 2000년에 들어서 김기문과 공동 연구자들은 기존의 쿠커비투[6]릴의 합성방법을 개선하여 쿠커비투[6]릴 뿐만 아니라 동족체인 쿠커비투[n]릴 ($n = 5, 7, 8$)들을 합성, 분리하고 각각의 구조를 X-선 회절법으로 확인하였다(J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 540).

한편, 국제출원 특허공개공보 00/68232는 하기 구조식의 쿠커비투릴[n]을 개시하고 있다.



상기식중, n 은 4 내지 12의 수이다.

이상의 쿠커비투릴 유도체들은 치환기가 없는 글리코루릴 단량체들이 모여 이루어진 화합물이다.

한편, 치환기가 도입된 글리코루릴을 이용하여 합성된 쿠커비투릴 유도체가 공지되었다(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, 1475). 이 논문에 의하면, 디메틸글리코루릴과 포름알데히드와의 축합반응을 통하여 다섯 개의 디메타노디메틸글리코루릴이 고리화 이론 데카메틸쿠커비투[5]릴{decamethylcucurbit[5]uril}을 합성하였다.

그러나 현재까지 개발된 쿠커비투릴 및 그 유도체들은 치환을 통해 더 이상의 작용기들을 도입하는 것이 용이하지 않아서 이들 화합물들의 용도가 제한적이다. 또한, 치환된 쿠커비투릴 유도체들을 만들기 위해서는 글리코루릴 단량체를 각각 다르게 합성하여 이들의 고리화 반응을 거쳐야 하므로 그 제조과정이 매우 복잡하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점들을 해결하여 용도에 대응되게 치환체를 쉽게 도입할 수 있는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체를 제공하는 것이다.

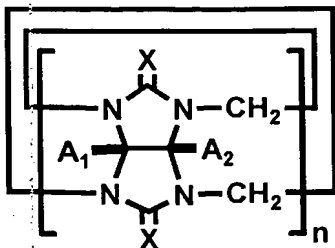
본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체를 이용한 용도를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체를 제공한다.

화학식 1



상기식중, n 개의 A_1 과 n 개의 A_2 중의 적어도 하나는, 하이드록시기 또는 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬옥시기, C1-C30의 알케닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴옥시기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬옥시기; 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐티오기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬티오기,

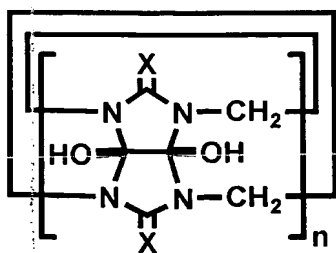
BEST AVAILABLE COPY

치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴티오기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴티오기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬티오기; 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬아민기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

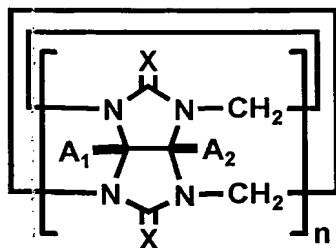
나머지의 A₁ 과 A₂ 는 수소(H)이고, X는 X는 O, S 또는 NH이고, n은 4 내지 20의 정수이다.

본 발명의 두 번째 기술적 과제는 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴의 알킬화 반응 또는 카르복실화 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법에 의하여 이루어진다.

화학식 5



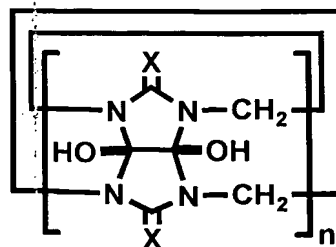
<화학식 1>



상기식중, A₁ 은 OR₁ 이고, A₂ 는 OR₂ 이고, X는 O, S 또는 NH이고, R₁ 과 R₂ 는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 4 내지 20의 정수이다.

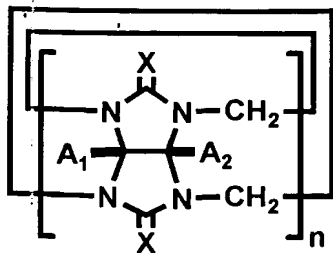
본 발명의 두 번째 기술적 과제는 또한, 하기 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴을 티올 화합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법에 의하여 이루어진다.

<화학식 5>



<화학식 1>

BEST AVAILABLE COPY

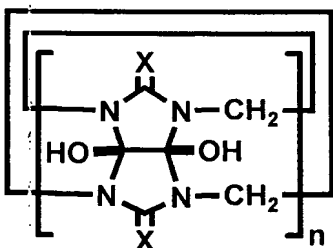


상기식중, A₁는 SR₁ 이고, A₂는 SR₂ 이고, X는 O, S 또는 NH이고, R₁ 과 R

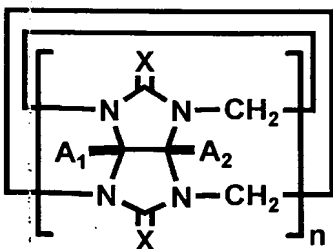
₂는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 4 내지 20의 정수이다.

본 발명의 두 번째 기술적 과제는 또한 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴을 아민 화합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법에 의하여 이루어진다.

<화학식 5>



<화학식 1>



상기식중, A₁는 NHR₁ 이고, A₂는 NHR₂ 이고, X는 O, S 또는 NH이고, R₁ 과 R₂는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 4 내지 20의 정수이다.

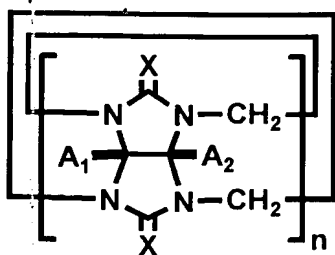
본 발명의 세번째 기술적 과제는 상술한 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체를 이온선택성 물질로 채용하는 것을 특징으로 하는 이온 센서에 의하여 이루어진다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명의 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체는 하기 화학식 1로 표시된다.

<화학식 1>

BEST AVAILABLE COPY

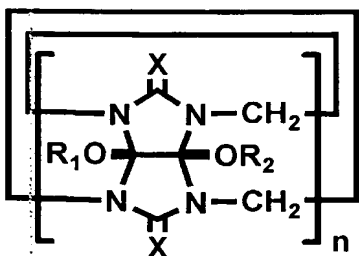


상기식중, n 개의 A_1 과 n 개의 A_2 중의 적어도 하나는, 하이드록시기 또는 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴옥시기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬옥시기; 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 카르보닐알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴티오기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴티오기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬티오기; 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐아민기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬아민기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

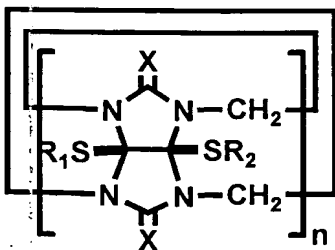
나머지의 A_1 과 A_2 는 수소(H)이고, X는 X는 O, S 또는 NH이고, n 은 4 내지 20의 정수이다.

상기 화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체의 예로서, 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

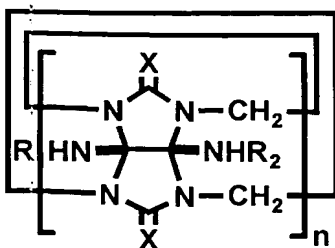
화학식 2



화학식 3



화학식 4



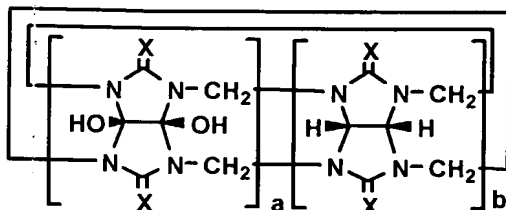
상기식중, R_1 과 R_2

BEST AVAILABLE COPY

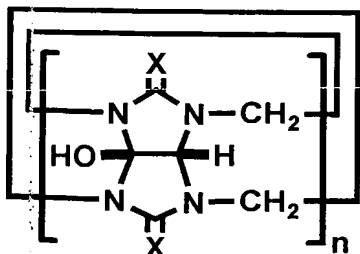
는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, X는 O, S 또는 NH이고, n은 4 내지 20의 정수이다.

상기 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체의 구체적인 예로는 상술한 화학식 2 내지 4의 화합물 이외에, 화학식 8-11로 표시되는 화합물도 있다.

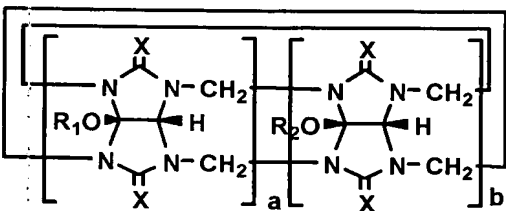
화학식 8



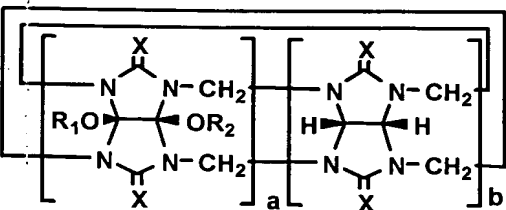
화학식 9



화학식 10



화학식 11



상기식중, X, n, R₁ 및 R₂는 상술한 바와 같고, a와 b의 합은 4 내지 20이다.

본 발명의 화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체중 특히 하기 화합물들이 바람직하다.

상기 화학식 2 내지 4에서, n은 5 내지 10, R₁과 R₂가 서로 독립적으로 수소, 부틸기, 알킬기(프로필렌기), 프로피닐기, C1-C30 알킬옥시카르보닐기, C1-C30의 알킬카르보닐기 또는 C1-C30의 아미노알킬기인 화합물을 들 수 있다.

본 발명의 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴은 하이드록시기를 갖고 있어서 이들의 알킬화반응 및 카르복실화반응 등을 통해서 각종 치환체들을 쉽게 도입할 수 있기 때문에 그의 적용분야는 매우 광범위하다.

상기의 하이드록시쿠커비투릴을 이용하여 하이드록시기에 치환체를 도입한 화합물의 예로는, 화학식 2 내지 4에서 X=O, n=5~8, R₁과 R₂는 동일하게 부틸기인 화합물, X=O, n=5~8, R₁=R₂=알킬기인 화합물, X=O, n=5~8, R₁=R₂

=아세틸(카르보닐메틸기)인 화합물들을 들 수 있다.

상술한 화합물들은 물에 대한 용해도가 좋을 뿐 아니라, 유기용매인 디메틸설폭사이드, 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 메탄올에 대한 용해도가 우수하다.

본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 C1-C30의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실, 도데실, 헥사데실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기 또는 그의 염, 인산 또는 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 비치환된 C1-C30의 알케닐기 또는 알킬닐기는 상기 정의된 바와 같은 알킬기의 중간이나 맨 끝단에 탄소 이중 결합이나 삼중결합을 함유하고 있는 것을 의미한다. 예로서는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌, 아세틸렌 등이 있다. 이들 알케닐기나 알킬닐기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기 또는 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C2-C30의 카르보닐알킬기는 본 발명에서 사용하는 치환기인 C2-C30의 카르보닐알킬기의 구체적인 예로는 아세틸기(카르보닐에틸기), 부틸기(카르보닐프로필), 옥타노일기(카르보닐헥실), 도데카노일기(카르보닐도데실) 등이 있다. 상기 카르보닐알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C1-C30의 티오알킬기는 티오부틸기, 티오옥틸기, 티오프로필기 등이 있다. C1-C30의 티오알킬기 중의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C1-C30의 알킬티올기의 구체적인 예로는 부틸티올기, 프로필티올기, 옥틸티올기 등이 있고, C1-C30의 알킬티올기 중의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C1-C30의 하이드록시알킬기의 구체적인 예로는 하이드록시에틸기, 하이드록시부틸기 등이 있고, 상기 하이드록시알킬기 중의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C1-C30의 알킬실릴기의 구체적인 예로는 트리메톡시실릴프로피오닐기 등이 있고, 알킬실릴기 중의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 C1-C30의 아미노알킬기의 구체적인 예로서, 아미노에틸기, 아미노부틸기 또는 아미노프로필기가 있고, 상기 아미노알킬기 중 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 사이클로알킬기는 탄소원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클로알킬기를 의미하며, 구체적인 예로서 사이클로헥실기, 사이클로펜틸기 등을 들 수 있다. 상기 사이클로알킬기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클로알킬기를 의미하며, 이의 구체적인 예로는 피페리딘기 또는 테트라하이드로퓨란기가 있다. 상기 헤테로사이클로알킬기 중 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용하는 치환기인 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소원자수 6 내지 30개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로 나프틸, 인단 및 비페닐(biphenyl)과 같은 방향족 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 아릴은 페닐이나 나프틸이다. 상기 아릴기는 히드록시, 할로, 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시 및 저급 알킬아미노와 같은 치환기를 가질 수 있다. 또한 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

상기 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자 중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필기 등으로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질기 등이 있다. 상기 아릴알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

상기 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 6 내지 30의 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족을 의미한다. 또한, 상기 용어는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족을 의미한다. 대표적인 예로는 티에닐, 벤조티에닐, 피리딘, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 퀴놀리닐, 퀴놀살리닐, 이미다졸릴, 푸라닐, 벤조푸라닐, 티아졸릴, 이속사졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 트리아졸릴, 피라졸릴, 피롤릴, 인돌릴, 2-피리도닐, 4-피리도닐, N-알킬-2-피리도닐, 피라지노닐, 피리다지노닐, 피리미디노닐, 옥사졸로닐, 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딘 N-옥사이드, 퀴놀리닐 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

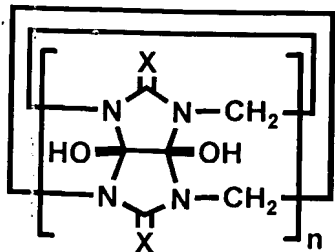
상기 헤테로아릴알킬기는 상기 헤테로아릴기의 수소원자 일부가 알킬기로 치환된 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기에서 수소 원자와 마찬가지로 각종 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬렌기의 정의는 각각 상기 알킬기의 정의와 같으며, 단지 최종 말단에 연결되는 것이 아니라 화합물의 결합의 중간부에 삽입되는 형태라는 것만 다르다.

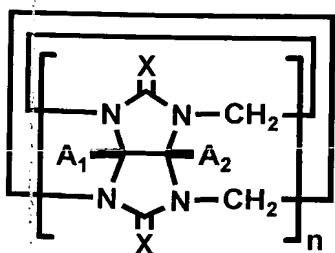
이하, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체의 제조방법을 살펴보기로 한다.

화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체중, A₁ 및 A₂가 각각 OR₁ 및 OR₂인 화합물 즉, 화학식 2의 화합물은 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴의 알킬화 반응 또는 카르복실화 반응을 통하여 얻을 수 있다.

<화학식 5>



<화학식 1>



상기식중, X, R₁, R₂ 및 n은 상술한 바와 같다.

상기 알킬화 반응에서는 C1-C30 알킬 알콜, C1-C30 알킬 할라이드, C1-C30 알케닐 할라이드, C1-C30의 알키닐 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐화물과 C1-C30의 무수알킬카르복실산을 사용한다. 그리고 이들의 함량은 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 1몰을 기준으로 하여 1 내지 60 몰을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 알킬화 반응에 필요한 알킬 할라이드로는 메틸 요오다이드, 에틸 요오다이드, 부틸 브로마이드, 그 혼합물을 사용하며, 상기 알케닐 할라이드로는 알릴브로마이드, 부테닐요오드, 그 혼합물을 사용하며, 알키닐 할라이드로는 프로피닐 브로마이드 및 헥시닐 브로마이드, 그 혼합물을 사용한다.

상기 카르복실화 반응에서 요구되는 무수알킬카르복실산으로는 무수아세트산, 무수부티릭산, 무수도데실산 등이며 또는 그 혼합물 등을 사용한다.

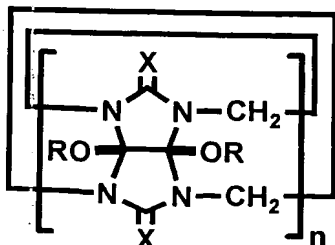
상기 알킬화 반응 또는 카르복실화 반응시에는 트리에틸아민, 수산화칼륨, 포타슘카보네이트, 수소화나트륨중에서 선택된 하나 이상의 염기를 사용할 수 있다. 이 염기의 함량은 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 1몰을 기준으로 하여 1 내지 60 몰이다.

만약 상기 화학식 1에서 R₁과 R₂가 상이하게 도입된 하이드록시쿠커비투릴 유도체를 합성하고자 할 때에는 알킬 할라이드, 알케닐 할라이드 및 무수알킬카르복실산을 각각 2종씩을 함께 사용하거나 사용된 할라이드, 무수알킬카르복실산의 함량을 조절하여 2회에 걸쳐 반응시킨다.

상기 알킬화 반응 및 카르복실화 반응에서 사용되는 용매는 하이드록시쿠커비투릴을 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF) 등을 사용한다. 그리고 상기 알킬화 반응 및 카르복실화 반응의 반응온도는 사용되는 반응물질의 종류에 따라 가변적이나, 0 내지 100℃에서 실시한다.

화학식 12로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴을 염기 존재하에서 C1-C30의 알킬 할라이드와 같은 할로겐화물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

화학식 12



상기식중, R은 R₁의 정의와 같다.

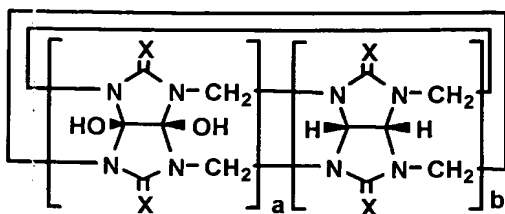
상기 화학식 13으로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 화학식

BEST AVAILABLE COPY

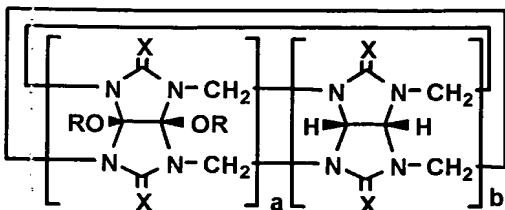
8로 표시되는 하이드록시 쿠커비투릴 유도체를 염기 존재하에서

C1-C30의 알킬 할라이드와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

<화학식 8>



화학식 13

상기식중, R은 상술한 R₁의 정의와 같고, 수소인 경우만 제외하며, X와 a, b는 상술한 바와 같다.

상기 알킬 할라이드는 메탈요오드, 부틸브로마이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이고, 상기 염기가 수산화칼륨, 트리에틸아민, 포타슘 카보네이트, 수소화나트륨 등을 사용한다. 그리고 할라이드 및 염기의 함량은 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체 1몰을 기준으로 하여 각각 8 내지 60 몰, 8 내지 60 몰을 사용한다. 그리고 용매로는 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드 등을 사용한다. 상기 알킬화 반응의 반응온도는 반응물질의 종류에 따라 가변적이나, 0-100℃에서 실시한다.

상기 화학식 2에서 R₁ 및 R₂가 알릴기(allyl group)인 경우, 화학식 6으로 표시되는 화합물과 반응하는 단계를 더 거치면 화학식 2의 화합물(R₁과 R₂가 모두 -CH₂CH₂CH₂SR¹Y인 경우)을 얻을 수 있다.

화학식 6

HS-R'-Y

상기식중, R'은 C2-C10의 알킬렌기이고, Y는 -COOH, -NH₂, OH 또는 SH 이다.

상기 반응조건은 특별하게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 자외선 등을 이용한 광 조사 반응에 의하여 이루어진다.

상기 화학식 6의 화합물의 구체적인 예로서, HSCH₂COOH, HSCH₂CH₂NH₂

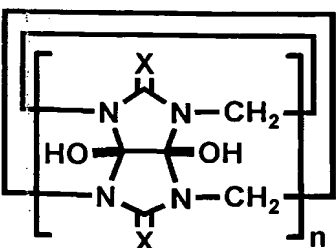
등이 있다.

또한, 상기 화학식 2에서 R₁ 및 R₂가 알릴기(allyl group)인 경우, 오존을 통한 산화반응과 NaBH₄를 이용한 환원반응을 실시하면 화학식 2의 화합물(R₁ 및 R₂

가 모두 -CH₂CH₂OH)을 얻을 수 있다.

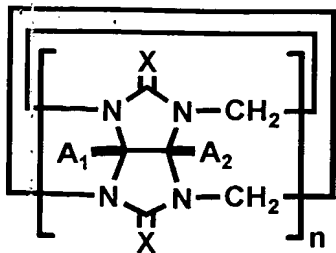
화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체중, A₁ 및 A₂가 각각 SR₁ 및 SR₂인 화합물 즉, 화학식 3의 화합물은 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴과 티올 화합물과의 반응을 통하여 제조할 수 있다.

<화학식 5>



<화학식 1>

BEST AVAILABLE COPY



상기식중, A₁ 은 SR₁ 이고, A₂ 는 SR₂ 이고,

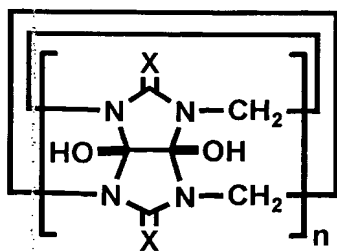
X, R₁ 및 R₂ 는 상술한 바와 같다.

상기 반응시, 포름산, 염산, 황산 또는 p-톨루엔술폰산 등과 같은 산을 함께 사용할 수 있다.

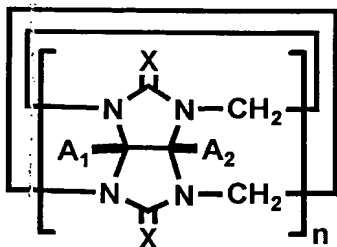
상기 티올 화합물은 C1-C20의 알킬 티올, C6-C30의 아릴 티올, C1-C30의 하이드록시알킬티올, 또는 C1-C30의 카르복실산이 치환된 알킬티올로서, 이들의 구체적인 예로는 벤젠티올, 프로필티올 등이 있다. 이의 함량은 화학식 5로 표시되는 화합물 1몰을 기준으로 하여 30 내지 80몰을 사용한다.

화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체중, A₁ 및 A₂ 가 각각 NR₁ 및 NR₂ 인 화합물 즉, 화학식 4의 화합물은 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴과 아민 화합물과의 반응을 통하여 제조할 수 있다.

<화학식 5>



<화학식 1>



상기식중, A₁ 는 NHR₁ 이고, A₂ 는 NHR₂ 이고, X, R₁, R₂ 및 n은 상술한 바와 같다.

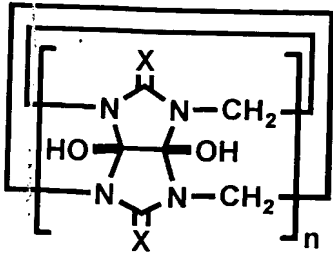
상기 반응시, 포름산, 염산, 황산 또는 p-톨루엔술폰산 등과 같은 산을 사용할 수 있다. 이의 함량은 화학식 1의 화합물 1몰을 기준으로 하여 30 내지 80몰을 사용한다.

상기 아민 화합물은 C1-C30의 알킬아민, C6-C30의 아릴 아민, C1-C30의 하이드록시알킬아민 또는 C1-C30의 카르복실산이 치환된 알킬아민중에서 선택된 하나로서, 이의 구체적인 예로는 프로필아민, 아닐린 등이 있다. 이 아민 화합물의 함량은 화학식 1의 화합물 1몰을 기준으로 하여 30 내지 80몰을 사용한다.

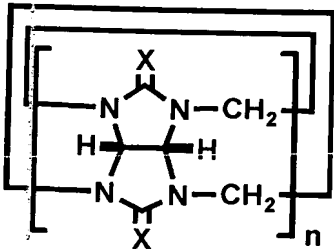
상기 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴은, 화학식 7로 표시되는 쿠커비투릴의 산화반응을 거쳐 얻어진다.

<화학식 5>

BEST AVAILABLE COPY



화학식 7



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고, n은 4 내지 20의 정수이다.

상기 산화반응은 O₃, K₂Cr₂O₇, Na₂Cr₂O

7, KMnO₄, NaIO₄, Pb(OC(=O)CH₃)₂, RuO₄, H₂O₂, RuCl₃, CrO₃, (C₅H₅NH)₂

Cr₂O₇ (PDC), 파리디움클로로크로메이트(PCC), NaClO₂, Hg(OC(=O)CH₃)₂, (NH₄)₂S₂O₈, K₂

S₂O₈, Na₂S₂O₈, NaHSO₅, KHSO

5, H₂N₂O₂, 시토크롬(Cytochrome) P-450 효소, C₆H₅IO 및 NaOCl으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화제를 이용하여 실시되며, 특히, (NH₄)₂S₂O₈, K

2S₂O₈ 또는 Na₂S₂O₈을 이용하는 것이 바람직하다. 여기에서 산화제의 함량은 화학식 7의 화합물 1몰을 기준으로 하여 8 내지 60몰인 것이 바람직하다.

상기 반응의 용매로는 화학식 7의 쿠커비투릴을 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서 증류수, 산성의 물 등을 사용한다. 그리고 용매의 함량은 화학식 5의 쿠커비투릴 100 중량부 대비 1,000 내지 100,000 중량부를 사용한다.

상기 산화제로서 (NH₄)₂S₂O₈, K₂S₂O

8 또는 Na₂S₂O₈을 사용하는 경우, 산화반응의 반응온도는 25 내지 100℃인 것이 바람직하다. 만약 반응온도가 100℃를 초과하면 부 생성물이 많이 생성되고, 25℃ 미만이면 반응이 너무나 느려서 바람직하지 못하다.

상기 산화반응이 완결되면, 반응 혼합물의 워크-업(work-up)과정을 거치면 하기 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체를 얻을 수 있다.

상기 산화반응에 있어서, 산화제의 함량을 적절하게 조절하여 화학식 5의 하이드록시쿠커비투릴 유도체이외에 상술한 화학식 8 및 9의 화합물 등과 같은 부분적으로 산화된 하이드록시쿠커비투릴 유도체를 얻을 수 있다.

상기 과정에 따라 얻어진 화학식 5의 화합물, 화학식 8의 화합물 또는 화학식 9의 화합물을 반응 혼합물로부터 순수한 형태로 분리해내는 워크-업 방법은 다음과 같다.

화학식 5, 8 및 9의 화합물을 함유하는 반응 혼합물을 각각 상온으로 냉각시키고, 여기에 테트라하이드로퓨란, 메탄올 또는 아세톤을 부가하고, 이 결과물을 여과하여 불용성 물질을 제거한다. 이어서, 여액만을 취하고 여기에 메탄올 증기를 확산시키면 각각을 순수 결정 형태로 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 사이클로덱스트린을 대체할 수 있는 물질로서, 내부에 4 내지 15 Å의 공동을 가지고 있어서 벤젠 고리 유도체, 나프탈렌(naphthalene) 유도체, 카보레인(carborane) 유도체, 풀러렌(fullerene) 유도체, 페로센(ferrocene) 유도체, 아다만탄(adamantane) 유도체 등과 같은 화합물들을 내포할 수 있다.

아와 같이 화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 다양한 종류와 크기를 갖는 화합물을 포집할 수 있을 뿐만 아니라 분자의 공동 입구에는 루이스 염기 원자들이 위치하고 있어서 특히 전하를 갖는 금속 이온, 유기 금속 이온, 유기 화합물들과 화학결합을 이룰 수 있기 때문에 그 응용분야가 매우 광범위하다.

본 발명의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 예를 들어, 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴의 알킬화반응을 통하여 하이드록시기 대신 알킬옥시기 도입하여 다양한 용매에 대해 용해도를 조절 할 수 있고, 특히 고분자 단량체인 알릴기를 도입하면 고분자로 만들어 가스 크로마토그래피(GC) 나 고성능액체크로마토그래피(HPLC) 등의 크로마토그래피 컬럼에 이용할 수 있고, 또한 약물 전달체, 화장품, 식품첨가제 등과 같이 각종 분야에 걸쳐 응용 가능하다. 상술한 분야에서는 지금까지 사이클로덱스트린 유도체들이 널리 사용되고 있고 쿠커비투릴이 사이클로덱스트린 유도체들보다 많은 장점들을 가지고 있음에도 불구하고 실제적으로 응용이 제한되고 있는 주된 이유가 사이클로덱스트린 유도체들과 달리 쿠커비투릴은 변형을 통해 원하는 치환체를 도입할 수 없다는 것이었다. 하지만, 하이드록시쿠커비투릴을 통해 다양한 치환체를 도입할 수 있기 때문에 앞으로 많은 분야에 걸쳐 광범위하게 응용이 가능해진다.

쿠커비투릴 유도체의 응용분야에 대하여 보다 구체적으로 살펴보면, 폐수중의 유기염료 제거, 물 속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물 내의 방사선 동위원소의 제거, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질의 포집 및 제거, 약취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색, 암모늄 이온, 유기아민류 또는 아미노산과 그 유도체, 핵산염기 및 아세틸콜린과 같은 신경전달물질을 인지하는 센서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 납이나 수은 같은 중금속이온을 검출하는 데 사용되는 이온센서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류나 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제, 식품 첨가제, 약물 운반체, 플러렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충전제, 기체 분리막의 첨가제, 각종 화학반응의 촉매 등에 응용이 가능하다.

이하, 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체를 채용하고 있는 이온센서에 대하여 살펴보기로 한다.

이온 센서는 이온 선택성을 막을 구비하여 이루어지는데, 이 이온 선택성막은 이온선택성 물질, 고분자 지지체, 가소제를 용매에 용해하여 이온 선택성막 형성용 조성물을 제조한 다음, 이로부터 용매를 제거함으로써 제조된다. 그리고 이온 선택성 전극은 상기 이온선택성막을 이용함으로써 제조되며, 이 이온 선택성 전극을 이용하여 통상적인 방법에 따라 이온 센서를 제조할 수 있다.

상기 이온 선택성막 형성용 조성물에서 이온 선택성 물질로서, 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체를 사용한다. 상기 이온 선택성 물질의 함량은 이온 선택성막 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 0.5 내지 10 중량부인 것이 바람직한데, 이 범위일 때 이온 센서의 효율이 우수하기 때문이다. 그리고 고분자 지지체는 이온선택성 막을 지지하는 역할을 하는 물질로서, 여기에는 폴리비닐클로라이드, 폴리우레탄, 실리콘 러버 등이 사용된다. 이 고분자 지지체의 함량은 이온 선택성막 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 90 중량부인 것이 바람직하다.

이온 선택성막 형성용 조성물에서 가소제는 막 가공성을 개선하는 역할을 하며, 여기에는 2-니트로페닐옥탈에테르, 디옥틸 아디페이트, 디옥틸 세바게이트 등이 사용된다. 그리고 가소제의 함량은 이온 선택성막 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 70 중량부인 것이 바람직하다.

상기 이온선택성막 형성용 조성물은 경우에 따라서 인지감도 성능을 개선하기 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제의 구체적인 예로는 칼륨 테트라키스(4-클로로페닐)보레이트, 나트륨 테트라키스[3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-메톡시-2-프로필)-페닐]보레이트, 칼륨 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)-페닐]보레이트 등을 사용한다.

상기 과정에 따라 얻어진 이온 센서는 납, 수은, 알칼리토금속, 알칼리금속 등과 같은 중금속을 검출하거나 아세틸콜린, 암모늄 이온, 유기아민류, 아미노산, 핵산염기 등과 같은 유기물을 검출한다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<합성에 1> 하이드록시쿠커비[6]투릴 (화학식 2에서, X=O, n=6, R₁=R₂=OH)의 합성

화학식 7의 쿠커비투릴(X=O, n=6, R₁=R₂=H) 1.0 g과 K₂S₂O₈

3.8 g을 증류수 100 mL에 부가 및 혼합하고, 이 혼합물을 85℃에서 12시간 동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후, 여과하여 불용성 물질을 제거한 다음, 여기에 여액과 동일 부피의 테트라하이드로퓨란을 부가하였다.

이어서, 상기 결과물을 여과하여 불용성 고체 물질을 걸러서 제거해내고, 여액만을 취하고 여기에 메탄올 증기를 천천히 확산시켜 무색 결정 상태의 하이드록시쿠커비[6]투릴을 55% 수율로 얻었다.

상기 하이드록시쿠커비[6]투릴을 X-선 결정 회절법에 의하여 분석을 실시하였고, 그 결과는 도 1과 같다.

도 1을 참조하여, 그 내부에 동공을 갖고 있다는 것이 확인되었고, 유기용매를 이용한 용액 조건에서 유기화합물들과 효과적으로 내포착 물을 이룰 수 있다는 것을 알 수 있었다.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 7.86 (s, 12H), 5.34 (d, J = 14.9 Hz, 12H), 4.43 (d, J = 14.9 Hz, 12H);

¹³C NMR (125 MHz, DMSO): δ = 152.7, 93.8, 40.2.

<합성에 2> 하이드록시쿠커비[5]투릴 (화학식 2에서, X=O, n=5, R₁=R₂=OH)의 합성

화학식 7의 쿠커비투릴(X=O, n=6, R₁=R₂=H) 대신 화학식 7의 쿠커비투릴(X=O, n=5, R₁=R₂=H)를 사용한 것을 제외하고는, 합성에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 하이드록시쿠커비[5]투릴(화학식 2에서, X=O, n=5, R₁=R₂=OH)을 약 70% 수율로 합성하였다.

¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 8.23 (s, 10H), 5.30 (d, J = 15.1 Hz, 10H), 4.47 (d, J = 15.1 Hz, 10H);

¹³C NMR (125 MHz, DMSO): δ = 152.9, 93.6, 40.4.

<합성에 3> 하이드록시쿠커비[7]투릴 (화학식 2에서, $X=O$, $n=7$, $R_1=R_2=OH$)의 합성

화학식 7의 쿠커비투릴($X=O$, $n=6$, $R_1=R_2=H$) 대신 화학식 7의 쿠커비투릴($X=O$, $n=7$, $R_1=R_2=H$)를 사용한 것을 제외하고는, 합성에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 하이드록시쿠커비[7]투릴(화학식 2에서, $X=O$, $n=7$, $R_1=R_2=OH$)을 약 40% 수율로 합성하였다.

1H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 7.42 (s, 14H), 5.25 (d, J = 15.2 Hz, 14H), 4.29 (d, J = 15.2 Hz, 14H);

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO): δ = 153.3, 93.5, 40.0.

<합성에 4> 하이드록시쿠커비[8]투릴(화학식 2에서, $X=O$, $n=8$, $R_1=R_2=H$)의 합성

화학식 7의 쿠커비투릴($X=O$, $n=6$, $R_1=R_2=H$) 대신 화학식 7의 쿠커비투릴($X=O$, $n=8$, $R_1=R_2=H$)를 사용한 것을 제외하고는, 합성에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 하이드록시쿠커비[8]투릴(화학식 2에서, $X=O$, $n=8$, $R_1=R_2=OH$)을 약 45% 수율로 합성하였다.

1H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 8.05 (br, 16H), 5.42 (d, J = 14.9 Hz, 16H), 4.52 (d, J = 14.9 Hz, 16H);

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO): δ = 152.7, 93.8, 40.0.

<합성에 5>

합성에 1에 따라 합성한 하이드록시쿠커비[6]투릴(화학식 2에서, $X=O$, $n=6$, $R_1=R_2=OH$) 0.1g을 디메틸설폭사이드(DMSO) 2ml에 용해시킨 다음, 여기에 무수아세트산 0.2 ml를 부가하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 트리에틸아민 0.4 ml를 부가하고 이를 상온에서 4시간동안 반응시켰다.

그 후, 상기 반응 혼합물에 에틸에테르 8 ml를 가하여 고체를 얻었다. 이렇게 얻어진 고체를 클로로포름으로 수차례 세척해 내어 흰색의 하기 구조식으로 표시되는 메틸옥시카르보닐-하이드록시쿠커비[6]을 얻었다(0.14g, 수율: 98%).

상기식중, n 은 6임

1H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.57 (d, J = 15.9 Hz, 12H), 4.25 (d, J = 15.9 Hz, 12H), 2.19 (s, 36H).

<합성에 6> 메틸옥시하이드록시쿠커비[6]투릴 (화학식 2에서, $X=O$, $n=6$, $R_1=R_2=CH_3$)

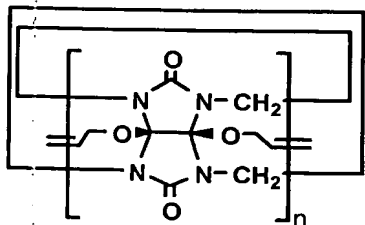
합성에 1에 따라 합성한 하이드록시쿠커비[6]투릴을 0.1 g을 DMSO에 녹인 후 수소화나트륨 50 mg과 메틸요오드 0.1 mL을 섞은 후 상온에서 3시간동안 교반하였다. 이 반응 혼합물에 에틸에테르를 가하여 고체화시켰다.

상기 과정에 따라 얻어진 고체를 클로로포름으로 씻은 다음, 물과 테트라하이드로퓨란 혼합액을 사용하여 추출하여 메틸옥시하이드록시쿠커비[6]투릴을 85% 수율로 얻었다.

1H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.51 (d, J = 15.2 Hz, 12H), 4.29 (d, J = 15.2 Hz, 12H), 3.43 (s, 36H).

<합성에 7> 알릴옥시쿠커비투[5]릴 (화학식 2에서, $X=O$, $n=5$, $R_1=R_2=알릴기$)

합성에 1에 따라 합성된 쿠커비투[5]릴을 0.1g을 DMSO에 녹인후 수소화나트륨 60mg을 0°C에서 넣고 한시간 후 브롬화알릴을 100mL을 가한후 상온에서 10시간을 교반하였다. 이 반응물에 물을 넣어 생성된 침전을 물로 세척한 후 1mL의 클로로포름에 녹인후 2 mL의 헥산을 가하여 생성된 침전을 건조하여 알릴옥시쿠커비투[5]릴을 얻었다 (0.12g, 수율 75%).



1H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.68-5.57 (m, 20H), 5.51-5.44 (m, 20H), 4.29 (d, J = 15.2 Hz, 10H), 4.22-4.16 (m, 20H).

<합성에 8> 알릴옥시쿠커비투[6]릴 (화학식 2에서, $X=O$, $n=6$, $R_1=R_2=알릴기$)

쿠커비투[5]릴 대신 쿠커비투[6]를 사용한 것을 제외하고는, 합성에 7과 동일한 방법에 따라 실시하여 목적물을 합성하였다.

1H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.72-5.67 (m, 24H), 5.56-5.50 (m, 24H), 4.29 (d, J = 15.2 Hz, 12H), 4.28-4.26 (m, 24H).

<합성에 9> 알릴옥시쿠커비투[7]릴 (화학식 2에서, $X=O$, $n=7$, $R_1=R_2=알릴기$)

쿠커비투[5]릴 대신 쿠커비투[7]를 사용한 것을 제외하고는, 합성에 7과 동일한 방법에 따라 실시하여 목적물을 합성하였다.

1H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.77-5.67 (m, 28H), 5.59-5.49 (m, 28H), 4.25 (d, J = 15.0 Hz, 14H), 4.28-4.26 (m, 28H).

<합성에 10> 알릴옥시쿠커비투[8]릴 (화학식 2에서, $X=O$, $n=8$, $R_1=R_2=알릴기$)

쿠커비투[5]를 대신 쿠커비투[8]를 사용한 것을 제외하고는, 합성에 7과 동일한 방법에 따라 실시하여 목적물을 합성하였다.

^1H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.82–5.67 (m, 32H), 5.51–5.45 (m, 32H), 4.19 (d, J = 15.4 Hz, 16H), 4.26–4.24 (m, 32H).

<합성에 11> 헥사부틸옥시쿠커비투[6]릴 (화학식 2에서, $X=O$, $n=6$, R_1 =부틸기, R_2 =수소)

합성에 1에 따라 합성된 하이드록시쿠커비투[6]릴을 0.1g을 디에틸포름아미드 1mL에 녹인 후 70mg의 수소화 나트륨을 0°C에서 첨가하고, 한 시간 후 부틸브로마이드 100mL를 가한 후, 서서히 온도를 올려서 80°C에서 15시간 동안 교반하였다. 이 반응물을 물에 넣어 생성된 침전물을 물로 씻어주고 클로로포름으로 추출한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 분리하여 여섯 개의 하이드록시기가 부틸화된, 화학식 2에서 R_1 은 부틸이고, R_2 는 H이며, $X=O$ 이고, $n=6$ 인 헥사부틸옥시쿠커비투릴을 합성하였다. (0.09g, 77%)

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ : 8.05 (m, 6H), 5.43 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 12H), 4.24 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 12H), 3.44 (s, 24H), 1.53 (s, 24H), 1.37 (s, 24H), 0.86 (s, 36H).

<합성에 12> 도데카부틸옥시쿠커비투[6]릴 (화학식 2에서, $X=O$, $n=6$, $R_1=R_2$ =부틸기)

합성에 11에서 반응시간을 15시간에서 3일로 늘려 교반한 후 분리하여 화학식 2에서 R_1 과 R_2 가 모두 부틸기인 열두개의 하이드록시기가 모두 알킬화된 도데카부틸옥시쿠커비투[6]릴을 합성하였다.

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ : 5.55 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 12H), 4.04 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 12H), 3.44 (s, 24H), 1.53 (s, 24H), 1.37 (s, 24H), 0.86 (s, 36H).

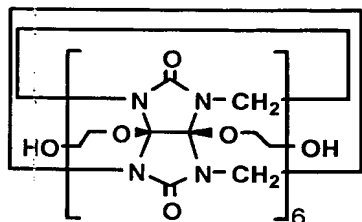
<합성에 13> 화학식 8의 다이하이드록시쿠커비투[6]릴 (화학식 8에서 $X=O$, $n=6$, $a=1$, $b=5$)

화학식 7의 쿠커비투[6]릴을 0.1g을 증류수에 넣고, $K_2S_2O_8$ 을 0.08g을 넣은 후 85°C에서 8시간 동안 교반 후 합성에 1과 동일한 방법으로 분리하여 화학식 8에서 $X=O$, $n=6$ 이며, $a=1$ 이고 $b=5$ 로 표시되는 다이하이드록시쿠커비투[6]릴을 합성하였다.

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ : 8.05 (m, 2H), 5.53–5.35 (m, 10H), 5.35–5.23 (m, 10H), 4.33–4.24 (m, 10H).

<합성에 14> 하이드록시에틸옥시쿠커비투[6]릴 (화학식 2에서, $X=O$, $n=6$, $R_1=R_2$ =하이드록시에틸기)

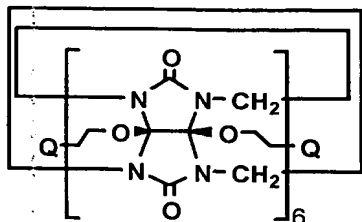
화학식 2에서 R_1 과 R_2 가 모두 알릴인 알릴옥시쿠커비투[6]릴을 0.1g을 메탄올 1mL에 녹인 후 -78°C에서 오존을 흘려 주었다. 용액이 파란색으로 변하는 순간 오존을 흘려주는 것을 중지시킨 후 10분간 산소를 통과시켰다. $NaBH_4$ 를 0.2g을 넣어준 후 상온으로 올려주었다. 열시간 동안 교반한 후, 용매를 증발시키고, 1 mL의 증류수를 가한 후, 양이온교환수지 300 mg, 셀라이트 200 mg, 실리카겔 100 mg을 가한 후 30분간 교반 후 필터로 제거하여 남아 있는 수용액에서 물을 증발시키고 얻은 고체를 모은 후 건조시켜 하기 화학식으로 표기되는 하이드록시에틸옥시쿠커비투[6]릴을 합성하였다. (0.11g, 80%)



^1H NMR (500 MHz, D_2O) δ : 5.55 (d, $J=15.9\text{Hz}$, 12H), 4.48 (d, $J=15.9\text{Hz}$, 12H), 3.78–3.66 (m, 48H).

<합성에 15> 카르복실산치환-쿠커비투[6]릴 (화학식 2에서, $X=O$, $n=6$, R_1 과 R_2 가 모두 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$ 인 경우)

화학식 2에서 R_1 과 R_2 가 모두 알릴인 알릴옥시쿠커비투[6]릴을 0.1g을 메탄올 1mL에 녹인 후 HSCH_2COOH 250mL을 넣은 후, 질소를 흘려주어 잔여 산소를 없애준 후 300nm의 자외선 조사기 안에 15시간 동안 넣어주었다. 반응물의 용매를 증발시킨 후, 디에틸에테르 3회에 걸쳐 세척하여 하기 화학식으로 표시되는 카르복실산치환-쿠커비투[6]릴 ($Q = -\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$)을 합성하였다. (0.12g, 82%)



^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ : 12.55 (s, 12H), 5.57 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 12H), 4.08 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 12H), 3.55 (s, 24H), 2.80 (t, $J=8\text{Hz}$, 24H), 1.91 (m, 24H).

<합성에 16> 아민치환-쿠커비투[6]릴 (화학식 2에서 $X=O$, $n=6$, R_1 과 R_2 가 모두 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 인 경우)

화학식 2에서 R_1 과 R_2 가 모두 알릴인 알릴옥시쿠커비투[6]릴을 0.1g을 메탄올 1mL에 녹인 후 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 200mL을 넣은 후, 질소를 흘려주어 잔여 산소를 없애준 후 300nm의 자외선 조사기 안에 15시간 동안 넣어주었다. 반응물의 용매를 증발시킨 후, 에탄올로 3회에 걸쳐 세척하여 합성에 15의 화학식에서 Q가 모두 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$

NH_2 인 아민치환-쿠커비투[6]릴을 합성하였다 (0.13g, 80%).

BEST AVAILABLE COPY

^1H NMR (500 MHz, D_2O) δ : 5.68 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 12H), 3.99 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 12H), 3.54 (t, $J=7\text{Hz}$, 24H), 2.86–2.84(m, 24H), 2.51–2.42(m, 48H), 1.89–1.85(m, 24H).

<합성에 17>

화학식 7의 쿠커비투릴($\text{X}=\text{O}$, $n=6$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$) 대신 화학식 7의 쿠커비투릴($\text{X}=\text{S}$, $n=6$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성에 1과 동일한 방법에 따라 목적물을 합성하였다.

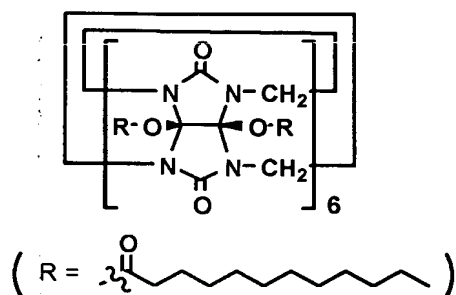
<합성에 18>

화학식 7의 쿠커비투릴($\text{X}=\text{O}$, $n=6$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$) 대신 화학식 7의 쿠커비투릴($\text{X}=\text{NH}$, $n=6$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성에 1과 동일한 방법에 따라 목적물을 합성하였다.

상기 합성에 17–18과 유사한 방법에 따라, 화학식 2에서 $n=5$, $\text{X}=\text{S}$, $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{수소}$ 인 쿠커비투릴 화합물, $n=7$, $\text{X}=\text{S}$, $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{수소}$ 인 쿠커비투릴 화합물, $n=8$, $\text{X}=\text{S}$, $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{수소}$ 인 쿠커비투릴 화합물, $n=5$, $\text{X}=\text{NH}$, $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{수소}$ 인 쿠커비투릴 화합물, $n=7$, $\text{X}=\text{NH}$, $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{수소}$ 인 쿠커비투릴 화합물 및 $n=8$, $\text{X}=\text{NH}$, $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{수소}$ 인 쿠커비투릴 화합물을 각각 합성하였다.

<합성에 19>

합성에 1에 따라 합성한 하이드록시쿠커비[6]투릴(화학식 2에서, $\text{X}=\text{O}$, $n=6$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{OH}$) 0.1g을 디메틸설폭사이드(DMSO) 2ml에 용해시킨 다음, 여기에 우수 도데실산(Dodecanoic anhydride) 0.4 ml를 추가하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 트리에틸아민 0.4 ml를 추가하고 이를 상온에서 4시간동안 반응시켰다. 그 후, 상기 반응 혼합물에 물 2 ml를 가하여 고체를 얻었다. 이렇게 얻어진 고체를 물로 수차례 세척해 낸 후 클로로포름 2mL에 녹인 후 헥산 2mL를 가하여 흰색의 하기 화학식으로 표시되는 운데실옥시카르보닐하이드록시쿠커비[6] ($\text{R}=\text{카르보닐운데실}$)을 얻었다(0.14g, 수율: 86%).



^1NMR (300 MHz, ($\text{DMSO}+\text{CDCl}_3$ 1:1)) δ = 5.53 (d, $J = 12.2\text{ Hz}$, 12H), 4.19 (d, $J = 12.6\text{ Hz}$, 12H), 2.48 (m, 24H), 1.35(m, 24H), 1.17(m, 192H), 0.76 (t, 36H).

<합성에 20> 페닐티오-쿠커비투[6]릴 (화학식 3에서 $\text{X}=\text{O}$, $n=6$, R_1 과 R_2 가 모두 페닐기인 경우)

합성에 1에 따라 합성한 하이드록시쿠커비[6]투릴(화학식 2에서, $\text{X}=\text{O}$, $n=6$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{OH}$) 0.1g을 포름산과 물을 각각 0.5mL과 1mL을 섞은 용매에 녹인후 벤젠티올 100mL을 0°C 에서 가한후 서서히 상온으로 올려서 5시간동안교반해주었다. 용매를 증발시킨후 물로 여러번 씻어준후 클로로포름 1mL에 녹인후 헥산 1mL를 가하여 화학식 3에서 X 는 O 이며 $n=6$ 이며 R_1 과 R_2 는 모두 페닐로 표기되는 흰색의 페닐티오-쿠커비투[6]릴을 얻었다. (0.12g, 88%)

^1H .NMR (500 MHz, DMSO): δ = 7.45–7.12 (m, 48H), 5.53 (d, $J= 14.4\text{Hz}$, 12H), 4.2 (d, $J= 14.4\text{Hz}$, 12H).

<합성에 21> 프로필아미노-쿠커비투[6]릴 (화학식 4에서 $\text{X}=\text{O}$, $n=6$, R_1 과 R_2 가 모두 프로필기인 경우)

합성에 20에서 벤젠티올 대신 프로필아민을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 화학식 4에서 X 가 O 이며 $n=6$ 이며 R_1 과 R_2 는 모두 프로필로 표기되는 프로필아미노-쿠커비투[6]릴을 얻었다.

^1H .NMR (500 MHz, DMSO): δ = 5.53 (m, 24H), 4.2 (d, $J= 14.4\text{Hz}$, 12H), 3.64–3.61(m, 24H), 1.82–1.77(m, 24H), 1.2(t, $J= \text{Hz}$, 36H)

<실시예 1>

상기 합성에 1에 따라 제조된 하이드록시쿠커비투릴[6]($\text{CB}^*[\text{6}]^{\text{OH}}$) 6.6 mg과 테트라히드로퓨란 10 μL 를 D_2O 0.5 mL에 용해하여 이들의 1:1 호스트-게스트 복합체가 정량적으로 형성하였다.

<실시예 2>

상기 합성에 1에 따라 제조된 $\text{CB}^*[\text{6}]^{\text{OH}}$ 6.6 mg과 시클로펜탄 10 μL 를 D_2O 0.5 mL에 용해하여 1:1 호스트-게스트 복합체를 형성하였다.

<실시예 3>

상기 합성에 1에 따라 제조된 $\text{CB}^*[\text{6}]^{\text{OH}}$ 6.6 mg과 파라톨루이딘 1.2 mg을 D_2O 0.5 mL에 용해하여 1:1 호스트-게스트 복합체를 형성하였다.

<실시예 4>

상기 합성에 1에 따라 제조된 $\text{CB}^*[\text{6}]^{\text{OH}}$ 6.6 mg과 파라톨루이딘 히드록로라이드 1.5 mg을 D_2O 0.5 mL에 용해하면 1:1 호스트-게스트 복합체를 형성하였다.

<실시예 5>

상기 합성에 1에 따라 제조된 $\text{CB}^*[\text{6}]^{\text{OH}}$ 6.6 mg과 1,4-페닐린디아민 1.2 mg을 D_2O 0.5 mL에 용해하면 1:1 호스트-게스트 복합체를 형성하였다.

상기 실시예 1-5로부터, 합성에 1에 따른 쿠커비투릴 유도체들이 유기물질들을 추출, 분리, 정제하는데 유용하게 사용가능하다는 것을 알 수 있었다.

하기 실시예 6은 합성에 1에 따른 쿠커비투릴 유도체가 그 동공에 기체 상태의 화합물도 포집할 수 있다는 것을 보여준다.

<실시예 6>

합성에 2에 따라 제조된 $\text{CB}^*[\text{6}]^{\text{OH}}$ 6.6 mg을 D_2O 0.5 mL에 용해하고, 여기에 이소부틴 기체를 10분간 불어준 후 이들이 1:1 호스트-게스트 복합체를 형성하였다.

상기 실시예 6로부터, 합성에 1에 따른 쿠커비투릴 유도체가 기체물질들의 추출, 분리 및 정제와 대기 중에 있는 오염물질의 검출에 유용하게 사용가능하다는 것을 알 수 있었다.

하기 실시예 7은 합성에 1에 따른 쿠커비투릴 유도체들이 생리활성물질이나 약물을 효과적으로 수송할 수 있음을 살펴보기 위하여 신경전달물질인 아세틸콜린 클로라이드를 이용한 실험이다.

<실시예 7>

합성에 1에 따라 제조된 $\text{CB}^*[\text{6}]^{\text{OH}}$ 6.6 mg과 아세틸콜린 클로라이드 2.0 mg을 D_2O 0.5 mL에 용해하여, 1:1 호스트-게스트 복합체를 형성하였다.

한편, 상기 합성에 1에 따른 쿠커비투릴 유도체들의 공동 입구에 루이스 염기 원자들이 위치하고 있어서 특히 양전하를 띤 금속 이온이나 다른 유기이온들과 효과적으로 착물을 이룰 수 있다. 이를 이용하여 쿠커비투릴 유도체를 이용한 금속 양이온 혹은 암모늄 이온 센서로서의 응용 가능성을 살펴보기 위하여 하기 실험을 행하였다.

<실시예 8>

pH 7.2, 0.05M 트리스 완충용액을 만들어 5.5 mM 농도의 합성에 2에 따라 제조된 하이드록시쿠커비투릴 $\text{CB}^*[\text{5}]^{\text{OH}}$ 용액과 110 mM 농도의 KCl용액을 준비하였다. 그리고 마이크로칼(MicroCal)사의 브이피-아이티씨(VP-ITC) 모델의 마이크로칼로리미터를 이용하여 결합 상수를 측정하였다.

측정 결과, $\text{CB}^*[\text{5}]^{\text{OH}}$ 은 알칼리 금속 이온들과 선택적으로 결합하며, 암모늄 이온에 대해서도 결합을 잘 하므로 이들 이온의 센서 물질로의 쓰일 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 유기용매에 존재하는 암모늄 이온도 $\text{CB}^*[\text{5}]^{\text{OH}}$ 과 결합을 형성하는지를 살펴보기 위하여 하기 실험을 행하였다.

<실시예 9>

합성에 2에 따라 제조된 $\text{CB}^*[\text{5}]^{\text{OH}}$ 5.5 mg과 $(\text{NH}_4)^+(\text{BPh}_4)^-$

6.7 mg을 CD_3CN 0.5 mL에 용해하면, 이 아세토니트릴 용액중에서 $(\text{NH}_4)^+(\text{BPh}_4)^-$ 의 암모늄 이온이 $\text{CB}^*[\text{5}]$ 에 결합하였다.

하기 실시예 10은 상기 합성에 2에 따라 제조된 $\text{CB}^*[\text{5}]^{\text{OH}}$ 를 이용한 이온선택성 막의 제조방법과 형성된 이온선택성 막을 구비하는 이온선택성 전극을 이용하여 납이온과 같은 유해 중금속 이온에 대한 선택적 인지도를 측정한 것이다.

<실시예 10>

합성에 2에 따라 제조한 $\text{CB}^*[\text{5}]^{\text{OH}}$ 1 중량%를 메탄올 0.1 mL에 녹인 용액과, 고분자 지지체로 폴리비닐클로라이드 33 중량%, 가소제로서 2-니트로페닐옥틸에테르 65.6 중량%, 및 칼륨 테트라키스(4-클로로페닐)보레이트 0.4 중량%를 녹인 테트라히드로퓨란 0.4 mL 용액을 균일하게 혼합한 후 천천히 용매를 제거하여 이온선택성 막을 형성하고, 이를 이용하여 이온선택성 전극을 제조하였다. 여기에서 기준 전극으로는 0.05 M KCl 수용액에 염화은으로 코팅된 은 선이 담겨져 있는 전극을 사용하였다.

250 mL의 1mM $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot \text{HCl}$ 완충용액(pH = 4)에 기준 전극과 이온선택성 전극을 담근 후, 막 경계전위가 안정화 될 때까지 적어도 1시간 정도 지속적으로 교반하였다. 이후, 마이크로 피펫을 이용하여 납 이온을 100초 간격으로 10^{-6} M에서 10^{-3} M까지 10배씩 증가시키면서 나타나는 전위차를 측정하였다.

측정 결과, 합성에 2에 따라 제조된 $\text{CB}^*[\text{5}]^{\text{OH}}$ 를 이용하여 제조한 이온선택성 전극은 수질 속에 잔류하는 납 이온이나 수은 이온과 같은 유해 중금속 이온 검출에 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

하기 실시예 11에서는 상기 실시예 1에 따라 제조된 $\text{CB}^*[\text{6}]^{\text{OH}}$ 를 이용한 이온선택성 막의 제조방법과 형성된 이온선택성 막을 구비하는 이온선택성 전극을 이용하여 아세틸콜린과 같은 신경전달물질에 대한 선택적 인지도를 측정한 결과에 대해 살펴보았다.

<실시예 11>

합성에 1에 따라 제조한 $\text{CB}^*[\text{6}]^{\text{OH}}$ 1 중량%를 메탄올 0.1 mL에 녹인 용액과, 고분자 지지체로 폴리비닐클로라이드 33 중량%, 가소제로서 2-니트로페닐옥틸에테르 65.6 중량%, 및 칼륨 테트라키스(4-클로로페닐)보레이트 0.4 중량%를 녹인 테트라히드로퓨란 0.4 mL 용액을 균일하게 혼합한 후 천천히 용매를 제거하여 이온선택성 막을 형성하고 이온선택성 전극을 제조하였다. 기준 전극은 0.05M KCl 수용액에 염화은으로 코팅된 은 선이 담겨져 있는 전극을 사용하였다.

250 mL의 0.05M Tris-HCl 완충용액 (pH = 7.2)에 기준 전극과 이온선택성 전극을 담근 후, 막 경계전위가 안정화 될 때까지 적어도 1시간 정도 지속적으로 교반하였다. 이후, 마이크로 피펫을 이용하여 아세틸콜린을 100초 간격으로 10^{-6} M에서 10^{-1} M까지 10배씩 증가시키면서 나타나는 전위차를 측정하였다. 그리고 납 이온에 대한 선택성은 0.01M 농도에서 고정용액방법(fixed solution method)으로 측정하였다.

측정 결과, 상기 실시예 11은 합성에 1에 따라 제조된 $\text{CB}^+[\text{6}]^{\text{OAc}}$ 를 이용하여 제조한 이온선택성 전극이 아세틸콜린과 같은 생체내 신경전달물질 선택적으로 인지하여 임상분석에 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

<실시예 12>

합성에 8에 따라 제조된 알릴옥시쿠커비투[6]릴을 1wt%, 폴리비닐클로라이드 33wt%, 가소제 66wt%를 THF에서 녹인 후에 막을 만든다. 이 막을 이용하여 이온 선택성 전극을 조립한 후 0.01M 트리스 완충용액에서 암모늄이온, 칼륨이온, 나트륨이온, 콜린이온, 아세틸콜린이온에 대해서 전극의 반응성을 측정하였다. 선택성을 실험하였을 때 아세틸콜린에 대해서 콜린이 -1.84, 암모늄이온이 -1.31, 칼륨이온이 -0.90, 나트륨이온이 -1.16의 선택계수를 보였다. 일반적으로 콜린은 아세틸콜린을 분석할 때 가장 큰 장애이온으로 작용하는데 알릴 옥시 쿠커비투릴을 이용하면 효과적으로 분석할 수 있다. 알릴옥시쿠커비투[6]릴 이온 선택성 전극은 아세틸콜린에 대해서 2.1×10^{-6} M 농도까지 측정해 낼 수 있다.

발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체는 용도에 따라 작용기를 쉽게 도입할 수 있기 때문에 그 응용범위가 매우 넓다. 또한, 본 발명에 따른 하이드록시쿠커비투릴의 합성은 매우 용이하여 공업적으로 대량생산이 가능하다. 이러한 하이드록시쿠커비투릴을 바탕으로 만든 유도체들은 폐수중의 유기염료 제거, 물 속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질의 포집 및 제거, 악취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색, 암모늄 이온, 유기아민류 또는 아미노산과 그 유도체, 핵산염기 및 아세틸콜린과 같은 신경전달물질을 인지하는 센서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 납이나 수은 같은 중금속이온을 인지하는 데 사용되는 센서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류나 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제, 식품 첨가제, 약물 운반체, 플러렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충전제, 기체 분리막의 첨가제, 각종 화학반응의 촉매에 이용할 수 있다. 특히, 아세틸콜린과 같은 생체내의 생리활성 물질의 인지에 유용하게 쓰일 수 있고, 유기용매에 대한 용해도 조절이 가능하므로 화학반응장소로 이용 가능하고 또한, 이온선택성 전극 박막의 제조가 용이하여 임상분석이나 환경오염물질의 검출에 직접적으로 응용이 가능한 이온센서로 개발할 수 있다.

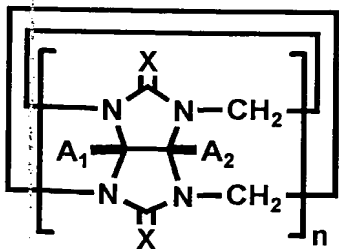
본 발명에 대해 상기 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체:

<화학식 1>



상기식중, n개의 A₁과 n개의 A₂ 중의 적어도 하나는,

하이드록시기 또는 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알키닐옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬옥시기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬옥시기;

치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알키닐티오기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴티오기, 비치환된 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬티오기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴티오기, 비치환된 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬티오기;

치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알키닐아민기, 치환된 또는 비치환된

된 C2-C30의 카르보닐알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬아민기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴아민기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬아민기;로 이루어진 군으로부터 선택되고

나머지의 A₁과 A₂는 수소(H)이고,

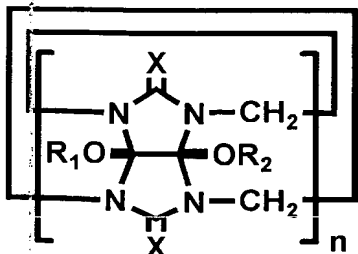
X는 O, S 또는 NH이고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

<화학식 2>



상기식중, R₁과 R₂는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

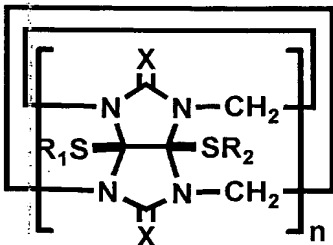
X는 O, S 또는 NH이고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

<화학식 3>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

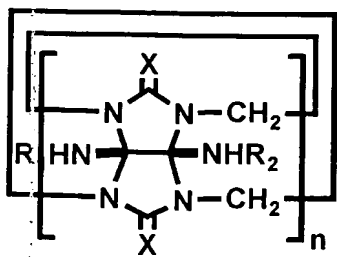
R₁과 R₂는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 4.

제1항에 있어서, 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

<화학식 4>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R₁과 R₂는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 5.

제2항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, 상기 R₁과 R₂가 서로 독립적으로 수소, 메틸기, 알릴(allyl)기, 프로피닐(propynyl)기, 부틸기, C1-C30 알킬옥시카르보닐기, C1-C30의 알킬카르보닐기, C1-C30의 아미노알킬기인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

청구항 6.

제1항에 있어서, 폐수중의 유기염료 제거, 물 속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 대기오염물질의 포집 및 제거, 약취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색에 이용하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

청구항 7.

제1항에 있어서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류 또는 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제 또는 식품 첨가제에 이용하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

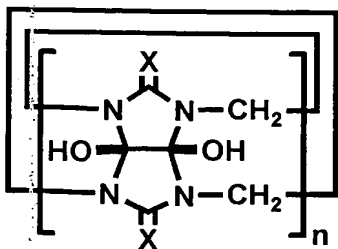
청구항 8.

제1항에 있어서, 약물 저장 및 운반체, 플러렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충전제, 기체 분리막의 첨가제 또는 각종 화학반응의 촉매에 이용하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체.

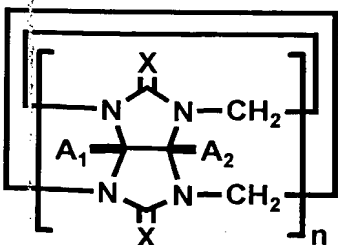
청구항 9.

화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴의 알킬화 반응 또는 카르복실화 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

<화학식 5>



<화학식 1>



상기식중, A₁은 OR₁이고, A₂는 OR₂이고,

X는 O, S 또는 NH이고,

BEST AVAILABLE COPY

R_1 과 R_2 는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n 은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 알킬화 반응 또는 카르복실화 반응시, C1-C30 알킬 알콜, C1-C30 알킬 할라이드, C1-C30 알케닐 할라이드 및 C1-C30 알킬닐 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐화물 및 C1-C30 무수알킬카르복실산, C1-C20의 알킬티올 또는 C1-30의 알킬아민이 사용되는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 가 알릴기(allyl group)인 경우, 화학식 6으로 표시되는 화합물과 반응하는 단계를 거쳐 화학식 1의 화합물(R_1 과 R_2 가 모두 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SR}'\text{Y}$ 인 경우)는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

<화학식 6>

$\text{HS}-\text{R}'-\text{Y}$

상기식중, R' 은 C2-C10의 알킬렌기이고, Y 는 $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, OH 또는 SH 이다.

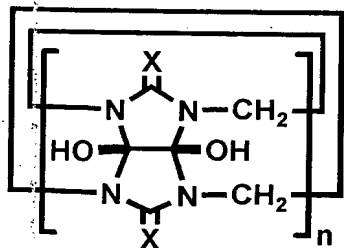
청구항 12.

제9항에 있어서, 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 가 알릴기(allyl group)인 경우, 산화반응과 환원반응을 실시하여 화학식 2의 화합물(R_1 및 R_2 가 모두 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)을 얻는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

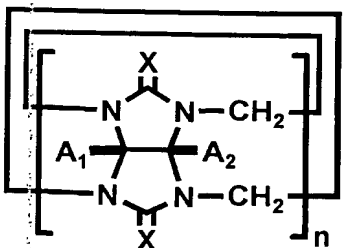
청구항 13.

하기 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴을 티올 화합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

<화학식 5>



<화학식 1>



상기식중, A_1 은 SR_1 이고, A_2 는 SR_2 이고,

X 는 O, S 또는 NH이고,

R_1 과 R_2 는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n 은 4 내지 20의 정수이다.

BEST AVAILABLE COPY

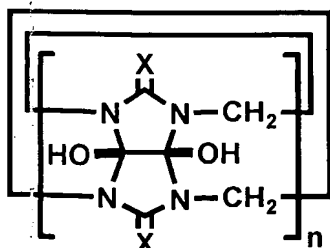
청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 티올 화합물이 C1-C30의 알킬티올, C6-C30의 아릴티올, C1-C30의 하이드록시가 치환된 알킬티올, C1-C30의 카르복실산기가 치환된 알킬티올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체의 제조방법.

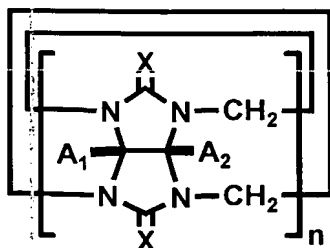
청구항 15.

하기 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴을 아민 화합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

<화학식 5>



<화학식 1>



상기식중, A₁은 NHR₁이고, A₂는 NHR₂이고,

X는 O, S 또는 NH이고,

R₁과 R₂는 서로 관계없이 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 카르보닐알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티올기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 하이드록시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬실릴기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 아미노알킬티오알킬기, 치환된 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 비치환 또는 치환된 C6-C20의 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 헤테로아릴기, 비치환 또는 치환된 C4-C20의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 16.

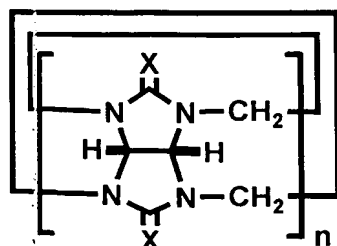
제15항에 있어서, 상기 아민 화합물이 C1-C30의 알킬아민, C6-C30의 아릴아민, C1-C30의 카르복실산이 치환된 알킬아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 및 그 유도체의 제조방법.

청구항 17.

제9항 내지 제16항중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 5로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴은,

화학식 7로 표시되는 쿠커비투릴의 산화반응을 거쳐 얻어지는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

<화학식 7>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고, n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 18.

BEST AVAILABLE COPY

제17항에 있어서, 상기 산화반응이,

O_3 , $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $NaIO_4$, $Pb(OC(=O)CH_3)_2$, RuO_4 , H_2O

2, $RuCl_3$, CrO_3 , $(C_5H_5NH)_2Cr_2O_7$ (PDC), 피리디움클로로크로메이트(PCC), $NaClO_2$, $Hg(OC(=O)CH_3)_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$ 및 Na

$_2S_2O_8$, $NaHSO_5$, $KHSO_5$, H_2N_2O

2, 시토크롬(Cytochrome) P-450 효소, C_6H_5IO 및 $NaOCl$ 으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화제를 이용하여 실시되는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

청구항 19.

제17항에 있어서, 상기 산화반응이, $(NH_4)_2S_2O_8$, K_2S

$_2O_3$ 또는 $Na_2S_2O_8$ 을 이용하여, 이 반응 온도가 25 내지 100℃이고, 산화제의 함량이 화학식 7의 쿠커비투릴 1몰을 기준으로 하여 8 내지 60 몰인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

청구항 20.

제17항에 있어서, 상기 하이드록시쿠커비투릴이,

반응 혼합물에 테트라하이드로퓨란, 메탄올 또는 아세톤을 부가 및 혼합하고, 이를 여과하여 여액만을 수집하고, 여기에 메탄올 증기를 천천히 확산하여 결정 형태로 분리해내는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체의 제조방법.

청구항 21.

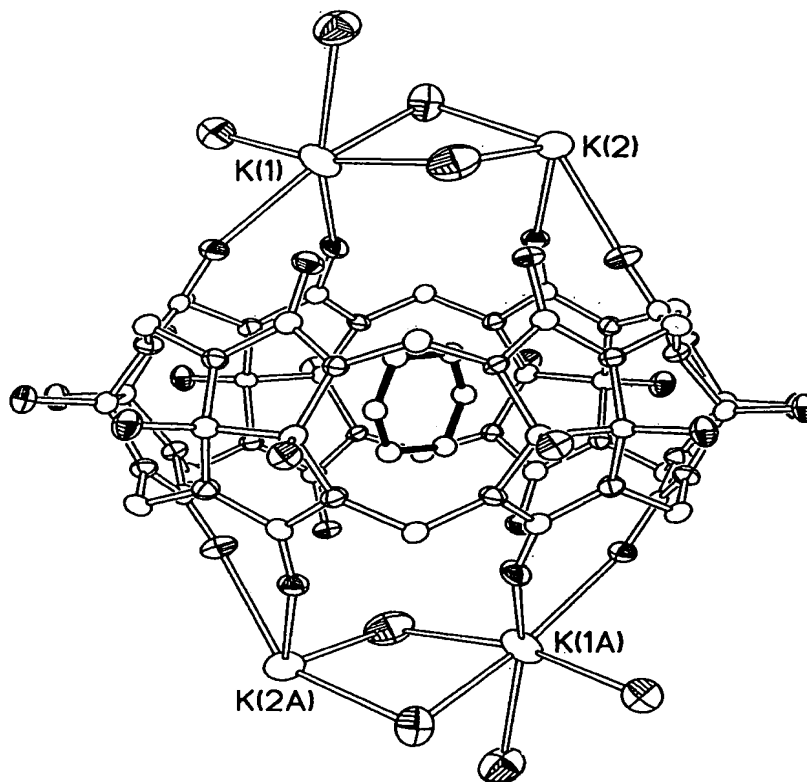
제1항 내지 제6항중 어느 한 항에 따라 제조된 하이드록시쿠커비투릴 또는 그 유도체를 이온선택성 물질로 채용하는 것을 특징으로 하는 이온 센서.

청구항 22.

제21항에 있어서, 상기 이온 센서가 이온선택성 물질 0.5 내지 10 중량부, 고분자 지지체 10 내지 90 중량부 및 가소제 10 내지 70 중량부를 포함하는 이온 선택성 감지막을 구비하는 것을 특징으로 하는 이온 센서.

도면

도면 1



BEST AVAILABLE COPY